

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1/9/2

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000879442

WPI Acc No: 1972-39430T/ 197225

Polyglycolethers contg hydroxyl grps prodn - by heating a diol in presence of benzene or naphthalene disulphonic acid

Patent Assignee: FARBENFAB BAYER AG (FARB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 1570540	B					197225 B
DE 1570540	A	19700312				198415

Priority Applications (No Type Date): DE F45223 A 19650212

Abstract (Basic): DE 1570540 B

A polyglycolether contg. hydroxyl gps. is prepd. from an aliphatic diol of which the OH-gps. are linked by a carbon chain having ≥ 6 C-atoms, by heating to 120-150 degrees C, in presence of 0.05-5% of benzenedisulphonic or naphthalenedisulphonic acid, as etherification catalyst. Opt. olefinically unsatd. end-gps. present in the resulting polyethers may be converted, in known manner, into end-gps. contg. hydroxyl-gps. Process gives good yield of products which are suitable for use in mfr. of plastics resistant to hydrolysis.

Title Terms: CONTAIN; HYDROXYL; PRODUCE; HEAT; DIOL; PRESENCE; BENZENE; NAPHTHALENE; ACID

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-023/00

50

Int. Cl.:

C 06 g, 23/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 23/00

10

11

20

22

43

Offenlegungsschrift 1 570 540

Aktenzeichen: P 15 70 540.5 (F 45223)

Anmeldetag: 12. Februar 1965

Offenlegungstag: 12. März 1970

Ausstellungspriorität: —

54

Unionspriorität

55

Datum: —

56

Land: —

57

Aktenzeichen: —

58

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen aufweisenden Polyglykoläthern

59

Zusatz zu: —

60

Ausscheidung aus: —

70

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Holtschmidt, Dr. Hans, 5090 Leverkusen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 13. 5. 1969

DT 1 570 540

Dr. Expl.

LEVERKUSEN - Bayerwerk

PATENT-ABTEILUNG Hb/Bn

11. Februar 1965

Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen aufweisenden
Polyglykoläthern

Die Herstellung Hydroxylgruppen aufweisender Polyglykol-äther ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen, da sich aus ihnen aufgrund ihrer Hydrolysenfestigkeit wertvolle Kunststoffe z.B. nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren herstellen lassen. Üblicherweise werden diese Polyglykoläther durch Polymerisation geeigneter cyclischer Äther wie Tetrahydrofuran, Äthylenoxyd, Propylenoxyd hergestellt.

In einigen Fällen ist die Herstellung solcher Polyglykol-äther auch auf dem Wege einer Polykondensation der ihnen zugrunde liegenden Glykole möglich, nämlich dann, wenn die OH-Gruppen besonders aktiviert sind. Dies ist z.B. bei solchen Glykolen der Fall, die in β -Stellung zur OH-Gruppe eine Thioäthergruppe oder die OH-Gruppen besitzen, die in Allylstellung zu einer ungesättigten C-C-Bindung, einschließlich aromatischen Bindungen stehen, wie es z.B. beim Xylylen-glykol der Fall ist.

009811/1384

Le A 6224-I

SAD ORIGINAL

- 2 -

Es ist auch bekannt, aliphatische Diöle, deren OH-Gruppen durch eine Kohlenstoffkette mit mindestens sechs C-Atomen verbunden sind, mit Verätherungskatalysatoren in Polyglykoläther zu überführen. Dies gelingt in Gegenwart von Verätherungskatalysatoren, als welche die US-Patentschrift 2 492 955 Dehydrierungskatalysatoren wie insbesondere auch die als Verätherungskatalysator bekannte p-Toluolsulfosäure benennt. Aber selbst bei längerer Kondensationsdauer gelingt es nicht, längere Polyätherketten aufzubauen, d.h. also, höhere Molekulargewichte zu erhalten. Darüber hinaus blockieren die Katalysatoren die Endgruppen des resultierenden Polyäthers überaus leicht, so daß diese sehr häufig nicht die erwarteten Hydroxyl-Endgruppen in vollem Umfang aufweisen.

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß man leicht und in guter Ausbeute zu hydrophoben Polyglykoläthern mit endständigen Hydroxylgruppen kommen kann, wenn man aliphatische Diöle, deren OH-Gruppen durch eine Kohlenstoffkette mit mindestens sechs C-Atomen verbunden sind, mit Naphthalindisulfosäure oder Benzoldisulfosäure auf Temperaturen von 120 - 250° erhitzt.

Geeignete aliphatische Diöle, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind beispielsweise 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Dekandiol, 1,12-Octadekandiol, Octadecen-9,10-diol-1,12, Hexahydroxylenglykol. Andere Glykole wie Triäthylenglykol, Butandiol-1,4-bis-β-oxäthyläther, Hexandiol-

1,6-B-oxyäthyläther lassen sich allein nur in schlechter Ausbeute zu den gewünschten Polyäthern kondensieren, da sie als Oxäthylierungsprodukt unter den Bedingungen der Verätherung Äthylenoxyd abspalten. Zur Erreichung besonderer Effekte, wie z.B. Herabsetzung des Kristallisationsvermögens, kann es wünschenswert sein, unter Inkaufnahme anderer Nachteile (schlechte Ausbeute) solche Glykole bei der Polyverätherung in untergeordneten Mengen mitzuverwenden. Durch Mitverwendung von Polyalkoholen wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Mannit im untergeordneten Maße lassen sich auch verzweigte Polyäther herstellen.

Zur Herstellung der Polyglykoläther kann man so verfahren, daß man die aliphatischen Diole in Gegenwart von etwa 0,05 - 5 % des Verätherungskatalysators auf Temperaturen zwischen 120 und 250°, vorzugsweise 160 - 200°, erhitzt bis die berechnete Wassermenge abgespalten und die gewünschte OH-Zahl erreicht ist. Das letzte Kondensationsstadium kann im Vakuum durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, besonders wenn hellfarbige Produkte angestrebt werden, die Kondensation in einer Inertgas-Atmosphäre, etwa unter Stickstoff oder Kohlendioxyd durchzuführen.

Für die Weiterverarbeitung der erfindungsgemäßen Polyäther zu Kunststoffen ist es besonders wichtig, daß sich am Ende eines jeden Moleküls OH-Endgruppen befinden, da in allen Fällen, wo man nach dem Isocyanat-Polyadditions-Verfahren arbeitet,

Le A 6224-I

009811/1384

- 4 -
BAD ORIGINAL

Moleküle, die nicht mindestens 2 mit Isocyanaten reagierende Endgruppen aufweisen, als Kettenabbrecher wirken, wodurch ein Wachstum der Moleküle zu den Molekulargewichtsbereichen, die für gute mechanische Eigenschaften erforderlich sind, verhindert wird.

Die Blockierung von OH-Endgruppen wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren verhindert. Es können aber noch auf andere Weise Endgruppen verschwinden. Etwa wie bei der Herstellung niedermolekularer Äther als Nebenprodukte Olefine anfallen, können durch intramolekulare H_2O -Abspaltung auch in manchen Fällen, besonders wenn man größere Mengen ($>1\%$) Verätherungskatalysator und/oder Glykole mit sekundären oder tertiären Hydroxylgruppen verwendet, äthylenisch ungesättigte Gruppen unter Verlust von Hydroxylgruppen am Ende der Kette auftreten. Dieser unerwünschten Nebenreaktionen kann dadurch begegnet werden, daß man die erhaltenen Polyglykoläther gegebenenfalls noch mit Hydroxymerkaptanen behandelt. Durch diese Anlagerung, die nach an sich bekannten Methoden der Anlagerung von Merkaptanen an Doppelbindungen erfolgt, werden also die Hydroxylendgruppen an den Polyätherketten wiederhergestellt. Merkaptane, die für diesen Zweck geeignet sind, sind beispielsweise Merkptoäthanol, Merkaptopropanol, 1-Merkapto-4-hydroxybutan. In gleicher Weise läßt sich auch durch Addition von Dischwefeldichlorid, Schwefeldichlorid oder Sulfenylchloriden, die noch NCO-Gruppen enthalten wie z.B. $ClS-C_6H_4-NCO$, $ClS-C_6H_4(NCO)-NCO$, der ungesättigte Charakter der Polyäther beseitigen und die Polyfunktionalität wiederherstellen. Ferner ist es auch möglich, eventuell vorliegende endständige olefinische Doppelbindungen durch andere an sich bekannte Reaktionen wie Epoxydierung oder Ozonisierung und an-

schließende Spaltung des Epoxyds oder Ozonids, bzw. Anlagerung von unterchloriger Säure, in Hydroxylgruppen enthaltende Endgruppen überzuführen.

Zur Entfernung des Verätherungskatalysators aus der Reaktionsmasse nach beendeter Wasserabspaltung kann man das Verfahrensprodukt mit Ammoniak unter Druck oder mit der zur Neutralisation des Katalysators erforderlichen Menge einer Base wie Alkali- oder Erdalkalioxyd oder -hydroxyd behandeln.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyglykoläther können ein Molekulargewicht von etwa 600 bis 10 000 und mehr aufweisen. Sie sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Kunststoffen, beispielsweise nach dem Isocyanat-Polyadditions-Verfahren.

In den folgenden Beispielen sind die angeführten Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1:

1180 Teile 1,6-Hexandiol werden nach Zusatz von 0,3 % Naphthalin-1,5-disulfosäure unter Durchleiten von CO_2 auf 180 - 190° erhitzt. Es setzt eine lebhafte H_2O -Abspaltung ein; gleichzeitig gehen geringe Mengen eines wasserunlöslichen Öles über. Nachdem 150 cm^3 H_2O abgespalten worden sind, was nach 7 - 8 Stunden der Fall ist, wird ein Vakuum von 20 mm angelegt. Nach weiterer Kondensation von 12 Stunden unter

Le A 6224-I

009811/1384

- 6 -

BAD ORIGINAL

Vakuum bei 180 - 190° ist eine OH-Zahl von 56 erreicht.

Ausbeute: 870 Teile = 87 % d.Th.

Das Polyhexandiol ist ein helles festes Produkt vom Erweichungspunkt 50 - 65°. Zur Entfernung des Katalysators wird gleichzeitig Wasserdampf und NH₃-Gas bei 100° in die Schmelze des Polykondensates geblasen und anschließend nach der Entwässerung von den ausgeschiedenen Ammonsalzen abfiltriert.

Vergleichsversuch:

1180 Teile Hexandiol werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit 0,3 % p-Toluolsulfosäure kondensiert. Wasser wird abgespalten; gleichzeitig destillieren bemerkenswerte Mengen eines wasserunlöslichen Öles über. Die Menge des Öls beträgt etwa 25 - 30 % des Ausgangsmaterials, es besteht im wesentlichen aus cyclischem Hexamethylenoxyd und Cyclohexen. Selbst nach einer Kondensationszeit von 150 Stunden mit oder ohne Vakuum gelangt man nicht zu einem Polyäther mit einer OH-Zahl kleiner als 369, d.h. man kommt nicht über einen kurskettigen Polyäther hinaus. Das Produkt ist ein dunkelbraunes halbfestes Material mit einer OH-Zahl von 369.

Beispiel 2:

1180 Teile Hexandiol werden mit 0,1 % m-Benzoldisulfosäure gemäß Beispiel 1 kondensiert. Wird die Polykondensation bei einer OH-Zahl von 100 abgebrochen, so beträgt die Ausbeute 900 g = 90 % d.Th.

Le A 6224-I

009811/1384

BAD ORIGINAL-

Beispiel 3:

Die Mischung von 1180 Teilen Hexandiol und 134 Teilen Trimethylolpropan wird in Gegenwart von 0,3 % Naphthalin-disulfosäure gemäß Beispiel 1 kondensiert. Der resultierende verzweigte Polyäther ist ein dickflüssiges, helles Öl, die OH-Zahl ist 320, Ausbeute: 88 % d.Th.

Beispiel 4:

1500 Teile 1,6-Hexandiol und 1500 Teile Triäthylenglykol werden unter Zusatz von 0,5 % Naphthalindisulfosäure gemäß Beispiel 1 kondensiert bis eine OH-Zahl von 62 erreicht ist. Ausbeute 2100 g. Das Produkt ist ein hellgelbes Öl, welches in Wasser emulgierbar ist.

Beispiel 5:

1740 Teile 1,10-Dekamethylenglykol werden mit 0,3 % Naphthalin-disulfosäure gemäß Beispiel 1 kondensiert. Das Polykondensat hat eine OH-Zahl von 61. Ausbeute 92 % d.Th.

SAD ORIGINAL

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen aufweisenden Polyglykoläthern aus aliphatischen Diolen, deren OH-Gruppen durch eine Kohlenstoffkette mit mindestens sechs C-Atomen verbunden sind, mit Verätherungskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Diole mit Benzoldisulfosäure oder Naphthalindisulfosäure als Verätherungskatalysator auf Temperaturen von 120 - 250°C erhitzt, und gegebenenfalls in den erhaltenen Polyäthern vorliegende olefinisch ungesättigte Endgruppen in an sich bekannter Weise in Hydroxylgruppen enthaltende Endgruppen überführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Polyglykoläther mit einem Hydroxymerkaptan umgesetzt werden.

Le A 6224-I

009811/1384

BAD ORIGINAL